

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



PATENTSCHRIFT

(11) DD 286 600 A5

(12) Ausschli. Bürgspat. nt

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
 Patentgesetz der DDR
 vom 27.10.1983
 in Übereinstimmung mit den entsprechenden
 Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 L 1/16
 B 01 J 39/18
 C 08 J 7/14

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 L / 330 168 1	(22)	29.06.89	(44)	31.01.91
------	-----------------------	------	----------	------	----------

- (71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, O - 1080 Berlin, DE
 (72) Behrendt, Gerhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Hunger, Hans-Dieter, Dr. rer. nat.; Schmidt, Gerhard,
 Dr. rer. nat.; Flachmeier, Christina; Richter, Siegfried; Kurz, Hans, DE
 (73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Molekularbiologie, O - 1115 Berlin; VEB Freiber-
 ger Zellstoff und Papierfabrik zu Weißenborn, O - 8305 Königstein, DE
 (74) Zentralinstitut für Molekularbiologie, Arbeitsgemeinschaft Patent- und Neuererwesen, Robert-Rössle-Straße
 10, O - 1115 Berlin-Buch, DE

(54) Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften und Verfahren zu ihrer Herstellung

(55) Polymermischungen; Kationenaustauscher-Eigenschaften; Cellulose; Polyamid; Polyacrylat; Austauschkapazität; Hydrophobie; Festigkeit, mechanische; Phosphorylierung

(57) Die Erfindung betrifft neue Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften und ein Verfahren zu ihrer Herstellung. Anwendungsgebiete der Erfindung sind Analytik und Molekularbiologie. Die erfindungsgemäßen Produkte bestehen aus

5 – 85 Masseanteil in % Cellulose mit kationenaustauschenden Gruppen
 5 – 50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen und
 0,1–25 Masseanteil in % Polyacrylat,

wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen. Die erfindungsgemäßen Produkte besitzen eine hohe Austauschkapazität, ein einst llares Hydrophobie und hohe mechanische Festigkeit. Sie lassen sich besonders vorteilhaft als flächige Materialien in molekularbiologischen Verfahren zum Protein-Nachweis einsetzen. Die erfindungsgemäßen Produkte werden hergestellt durch Phosphorylierung oder Sulfonierung der vorgefertigten Polymermischungen.

Patentansprüche:

1. **Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus
5–85 Masseanteil in % Cellulose mit kationenaustauschenden Gruppen,
5–50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen und
0,1–25 Masseanteil in % Polyacrylat
bestehen, wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen.**
2. **Polymermischungen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus
15–85 Masseanteil in % phosphorylierter Cellulose
10–50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen und
1–25 Masseanteil in % Polyacrylat
bestehen, wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen.**
3. **Polymermischungen nach Anspruch 2, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus
40–75 Masseanteil in % phosphorylierter Cellulose,
15–40 Masseanteil in % Polyamid und
1–15 Masseanteil in % Polyacrylat
bestehen, wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen.**
4. **Polymermischungen nach Anspruch 3, gekennzeichnet dadurch, daß sie als Flächengebilde vorliegen.**
5. **Verfahren zur Herstellung von Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften, gekennzeichnet dadurch, daß vorgeformte Polymermischungen, bestehend aus
5–85 Masseanteil in % Cellulose,
5–50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen und
0,1–25 Masseanteil in % Polyacrylat,
wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen, sulfoniert oder phosphoryliert werden.**
6. **Verfahren nach Anspruch 5, gekennzeichnet dadurch, daß vorgeformte Polymermischungen gemäß Anspruch 5 mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Harnstoff im Gewichtsverhältnis von 1:0,1 bis 1:10 bei Temperaturen von 130–165°C innerhalb von 10–180 Minuten umgesetzt werden.**
7. **Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet dadurch, daß vorgeformte Polymermischungen, bestehend aus
40–70 Masseanteil in % Cellulose,
15–40 Masseanteil in % Polyamid und
1–15 Masseanteil in % Polyacrylat,
wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen, mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Harnstoff im Gewichtsverhältnis von 1:1 bis 1:3 bei einer Temperatur von 140–160°C innerhalb von 10–60 Minuten umgesetzt werden.**

Anwendungsgebiet der Erfindung

Diese Erfindung betrifft neue Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften sowie Verfahren zu deren Herstellung. Diese neuen Polymermischungen können bei Stofftrennprozessen, in der Analytik und für molekularbiologische Nachweis- und Trennoperationen verwendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Polymerne mit Kationenaustauscher-Eigenschaften sind bekannt und werden z.B. durch Sulfonierung oder Phosphorylierung von natürlichen oder synthetischen Polymeren hergestellt. So wird z.B. Polyvinylalkohol nach R. E. Ferrel, H. S. Olcott, H. Fränkel-Cronat, J. Amer. Chem. Soc. 70 (1948), S. 2101–2107 bzw. nach US-PS 2.610.953 mit Phosphorsäure in Gegenwart von Harnstoff phosphoryliert. Dadurch werden wasserlösliche, oberflächenaktive Stoffe und wasserunlösliche, durch Phosphatgruppen vernetzte Polymere hergestellt. Das gleiche Verfahren wird auf Cellulose angewendet, siehe J. F. Jürgens, J. D. Reid, J. D. Guthrie, Text. Res. J. 18 (1948), S. 42–53 oder J. D. Reid, C. W. Mazzano, Ind. Eng. Chem. 41 (1949), 2828–2831 oder US-PS 2.609.360. Die nach diesem Verfahren hergestellten Polymere sind in der Regel auf der Oberfläche phosphoryliert, können auch bis zur Wasserlöslichkeit phosphoryliert werden. Die Anwendung von Phosphorylierungsverfahren auf Flächengebilde, z.B. Papier oder Gewebe, führt zu phosphorylierter Cellulose (Cellulosephosphat), die als Phosphocellulose-Papier bekannt ist. Die mechanische Festigkeit dieser Papiere ist jedoch sehr gering und insbesondere im nassen Zustand oftmals unzureichend. Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften sind ebenfalls bekannt. Diese Kationenaustauscher weisen in starke Hydrophobie auf, da stark hydrophobe Polymere wie z.B. PTFE die Grundlage der Mischung bilden. Hergestellt werden die Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften dieser Art durch Schmelzmischung des perfluorierten

Grundpolymeren und eines perfluorierten, sulfonierten Polymeren (siehe z. B. SU-PS 442.190). Aufgrund der hohen Hydrophobie sind diese Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften für Diaphragmen bei der Alkalihalogenid-Elektrolyse einsetzbar, für molekularbiologische Verfahren aber nicht verwendbar.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, auf einfacher Weise neue Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften zur Verfügung zu stellen, die im Vergleich zu den bekannten Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften eine einstellbare Hydrophobie aufweisen, so daß sie für Arbeiten mit wässrigen Lösungen anwendbar sind. Im besonderen sollen flächige Materialien mit hoher mechanischer Festigkeit und einstellbarer Hydrophobie bereitgestellt werden, die in molekularbiologischen Tüpfelverfahren einsetzbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß werden Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften zur Verfügung gestellt, die aus 5–85 Masseanteil in % Cellulose mit Kationenaustauscher-Gruppen, 5–50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen, 0,1–25 Masseanteil in % Polyacrylat bestehen, wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen.

Besonders geeignet sind Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften, die aus 15–85 Masseanteil in % phosphorylierter Cellulose

10–50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen, 1–25 Masseanteil in % Polyacrylat

bestehen, wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen. Die entsprechend ihrem Eigenschaftsspektrum am meisten geeigneten

Produkte sind flächige Polymermischungen aus

40–75 Masseanteil in % phosphorylierter Cellulose,

15–40 Masseanteil in % Polyamid und

1–15 Masseanteil in % Polyacrylat,

wobei sich die Anteile zu 100% ergänzen.

Die Materialien weisen überraschenderweise zwei sehr erwünschte Eigenschaften auf, nämlich eine hohe mechanische Festigkeit und ein einstellbares Verhältnis von hydrophobem zu hydrophilem Anteil und dadurch einstellbare Hydrophobie bei überwiegendem Anteil hydrophiler Polymere, was bei molekularbiologischen Tüpfelverfahren (dot-tests) zu einer in hohem Maße erwünschten scharfen Ausbildung der aufgetüpfelten Proben führt. Die erfindungsgemäß Polymermischungen mit Kationenaustauscher-Eigenschaften besitzen eine hohe Kationenaustauscher-Kapazität von 1–5 µÄq/cm² bzw. 0,1 bis 0,5 mÄq/g. Diese Polymermischungen lassen sich in Form von Flächengebilden besonders vorteilhaft in molekularbiologischen Verfahren zum Protein-Nachweis einsetzen. Sie sind weiterhin für Nachweisverfahren mittels enzymgekoppelter molekularer Sonden nach EP 304.934 besonders geeignet.

Es wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß Polymermischungen durch ein einfaches Verfahren herstellbar sind, bei dem vorgeformte Polymermischungen, die z.B. in Form flächiger Materialien vorliegen und aus 5–85 Masseanteil in % Cellulose, 5–50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen und 0,1–25 Masseanteil in % Polyacrylat bestehen (die Anteile ergänzen sich zu 100%), sulfoniert oder phosphoryliert werden.

Beispiele sind die Sulfonierung mit Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid oder mit einem Arylsulfonylchlorid, gegebenenfalls mit nachfolgenden Schritten der Hydrolyse oder Umwandlung in die Säureform, oder die Phosphorylierung mit Phosphorsäure, Phosphoroxychlorid, Phosphoroxydichlorid, Phosphor-V-chlorid, Phosphor-V-oxid oder Alkaliphosphaten, gegebenenfalls mit anschließenden Hydrolyse-, Oxydations- und/oder Neutralisationsschritten.

Besonders vorteilhaft zur Herstellung der erfindungsgemäß Produkte ist ein Verfahren, bei dem die vorgeformten Polymermischungen aus

5–85 Masseanteil in % Cellulose, vorzugsweise aus 40–70 Masseanteil in % Cellulose,

5–50 Masseanteil in % Polyamid, Polyester, Polyethylen und/oder Polypropylen, vorzugsweise 15–40 Masseanteil in % Polyamid, und

0,1–25 Masseanteil in % Polyacrylat, vorzugsweise 1–15 Masseanteil in % Polyacrylat

(Anteile ergänzen sich zu jeweils 100%) mit einem Gemisch aus Phosphorsäure und Harnstoff im Gewichtsverhältnis 1:0,1 bis 1:10, vorzugsweise von 1:1 bis 1:3, bei einer Temperatur von 130–165°C, vorzugsweise von 140–160°C, innerhalb von 10–180 Minuten, vorzugsweise innerhalb von 10–60 Minuten, umgesetzt werden.

Es ist überraschend, daß sich die erfindungsgemäß Produkte durch Phosphorylierung der vorgefertigten Polymermischungen mit Phosphorsäure bei hohen Temperaturen herstellen lassen, ohne daß dabei einer der Bestandteile der Polymermischung geschädigt wird, daß sich die physiko-mechanischen Eigenschaften wesentlich verschlechtern.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einer Glasschale von 12 cm × 23 cm Größe werden 80 g Phosphorsäure und 160 g Harnstoff gegeben. Dieses Gemisch wird auf 140°C erwärmt, so daß eine klar Lösung erhalten wird. In diese werden 3 Blatt eines halbsynthetischen Papiers nach DD-WP bestehend aus 70,0 Masseanteil in % Cellulose, 19,5 Masseanteil in % Polyamidfasern und 10,5 Masseanteil in % Polyacrylat von jeweils 10 cm × 20 cm Größe gelegt und mit einem Glasgitter beschwert. Es wird weiter auf 150°C erwärmt und 40 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Während dieser Zeit wird der Inhalt der Schale gelegentlich bewegt. Anschließend werden die

Büller aus dem Reaktionsgefäß entnommen und in 3 l entionisiertes Wasser gelegt und 10 Minuten geschüttelt. Es wird noch 6 x mit destilliertem Wasser gewaschen. Es wird ein Kationenaustauscher mit einer Austauscherkapazität von 0,2 Milliequivalente/g erhalten. Das Produkt hat eine hohe mechanische Festigkeit und ergibt scharfe Flecken nach dem Tüpfeln (auf der Autoradiographie sichtbar gemacht).

Beispiel 2

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch werden 100 g Phosphorsäure und 150 g Harnstoff verwendet, die Temperatur bei 155°C 1 Stunde lang gehalten. Das Produkt hat nahezu identische Eigenschaften mit dem aus Beispiel 1, jedoch eine Austauscherkapazität von 0,3 mEq/g.

Beispiel 3

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch werden 60 g Phosphorsäure und 180 g Harnstoff verwendet, die Temperatur auf 145°C 1 Stund lang gehalten. Die Eigenschaften des Produktes sind den Eigenschaften des Produktes aus Beispiel 2 praktisch gleich, die Austauscherkapazität beträgt 0,25 mEq/g.

Beispiel 4

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch werden 120 g Phosphorsäure und 120 g Harnstoff verwendet, die Temperatur 30 Minuten bei 160°C gehalten. Die Eigenschaften des Produktes entsprechen denen von Beispiel 2.

Beispiel 5

Es wird wie in Beispiel 1 verfahren, jedoch ein halbsynthetisches Papier, bestehend aus 65,5 Massenanteil in % Cellulose, 15,5 Massenanteil in % Polyamid-Fasern, 10,5 Massenanteil in % Polyacrylat und 8,5 Massenanteil in % Zusatzstoffen, verwendet. Es wird ein Kationenaustauscher mit einer Austauscher-Kapazität von 0,38 mEq/g erhalten.